

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



FD

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>5</sup> :</b>  <b>A61K 7/00, 47/10, 47/14, C11D 1/72</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/05129</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. März 1993 (18.03.93)</b>
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP92/01907 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 20. August 1992 (20.08.92)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> P 41 28 693.6 29. August 1991 (29.08.91) DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> FRANTISEK, Jost [CS/DE]; Bonner Straße 14, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). TESMANN, Holger [DE/DE]; Vennstraße 62, D-4000 Düsseldorf 12 (DE). BEHLER, Ansgar [DE/DE]; Siegfriedstraße 80, D-4250 Bottrop (DE). WADLE, Armin [DE/DE]; Am Jägersteig 8, D-4010 Hilden (DE). SHAMSAI, Soraya [IR/DE]; Remigiusstraße 20A, D-5000 Köln 41 (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
<b>(54) Title:</b> EMULSIONS OF POLAR OILS IN WATER  <b>(54) Bezeichnung:</b> ÖL-IN-WASSER-EMULSIONEN POLARER ÖLKOMPONENTEN  <b>(57) Abstract</b> <p>The invention concerns emulsions in water of polar oils which are liquid at 20 °C, the emulsions containing as the oils (A) esters of C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub> fatty acids or C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub> fatty alcohols with 1 to 3 ester groups in the molecule. Such emulsions are particularly stable and finely divided if they contain as emulsifiers (B) addition products obtained by reacting 100 to 500 moles of ethylene oxide with alkoxylatable lipids having 12 to 24 C-atoms. The emulsion preferably contains, in addition, a lipophilic emulsifier (C), e.g. cetyl and/or stearyl alcohol or glycerin monostearate. The emulsion preferably also contains a third emulsifier (D) of average hydrophilicity, e.g. the addition product obtained by reacting 5 to 50 moles of ethylene oxide with alkoxylatable lipids having 12 to 24 C-atoms.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Öl-in-Wasser-Emulsionen polarer bei 20 °C flüssiger Ölkompontenten, die als Ölkompontenten (A) Ester von C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäuren oder C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>-Fettalkoholen mit 1 - 3 Estergruppen im Molekül enthalten, weisen eine besonders gute Stabilität und Feinteiligkeit auf, wenn als Emulgatoren (B) Anlagerungsprodukte von 100 - 500 Mol Ethylenoxid an alkoxylierbare Lipide mit 12 - 24 C-Atomen enthalten sind. Bevorzugt ist zusätzlich ein lipophiler Emulgator (C), z.B. Cetyl- und/oder Stearylalcohol oder Glycerinmono-stearat enthalten. Bevorzugt ist auch ein dritter Emulgator (D) mittlerer Hydrophilie enthalten, z.B. ein Anlagerungsprodukt von 5 - 50 Mol Ethylenoxid an alkoxylierbare Lipide mit 12 - 24 C-Atomen.</p>		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabon	NL	Niederlande
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	PL	Polen
BJ	Benin	HU	Ungarn	PT	Portugal
BR	Brasilien	IE	Irland	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SK	Slowakische Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Sowjet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechische Republik	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei		

"Öl-in-Wasser-Emulsionen polarer Ölkomponenten"

Die Erfindung betrifft Öl-in-Wasser-Emulsionen polarer Ölkomponenten mit einer oder mehreren Esterfunktionen im Molekül oder von Mischungen solcher polarer Öle mit unpolaren Paraffinkohlenwasserstoffen unter Verwendung einer besonders wirksamen Emulgatorkombination.

Es ist bekannt, daß polare Ölkomponenten zu weniger stabilen Emulsionen führen als unpolare Öle wie z. B. Paraffinkohlenwasserstoffe. Solche polare Öle, z. B. von Fettsäuren oder Fettalkoholen oder pflanzliche und tierische Öle werden daher meist unter Verwendung mehrerer Emulgatoren, Coemulgatoren und verdickenden Stabilisatoren in stabile Öl-in-Wasser-(O/W)-Emulsionen überführt. In der Kosmetik sind polare Ölkomponenten wegen ihres guten Spreitvermögens auf der Haut sehr beliebte Bestandteile in emulsionsförmigen Hautpflegemitteln. Daher besteht ein ständiges Bedürfnis an Emulgatoren und Emulgatorkombinationen, die es ermöglichen, insbesondere polare Ölkomponenten vom Typ der Fettsäure- und Fettalkoholester und der Triglyceride sowie der pflanzlichen und tierischen fetten Öle in stabile und feinteilige O/W-Emulsionen zu überführen.

Es wurde nun gefunden, daß extrem hoch oxethylierte Lipide mit 12 - 24 C-Atomen besonders gute Emulgatoren für polare Ölkomponenten sind.

Gegenstand der Erfindung sind daher Öl-in-Wasser-Emulsionen polarer, bei 20 °C flüssiger Ölkomponenten, die

- (A) Ester von C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäuren oder C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>-Fettalkoholen mit 1 - 3 Estergruppen im Molekül als Ölkomponenten und
- (B) Anlagerungsprodukte von 100 - 500 Mol Ethylenoxid an alkoxylierbare Lipide mit 12 - 24 C-Atomen als hydrophile Emulgatoren enthalten.

Als erfindungsgemäß geeignete Ester kommen vor allem solche der allgemeinen Formel (I)  $R^1COOR^2$ , (II)  $R^2OOC-R^3-COOR^2$  oder (III)  $R^1COO-R^3-OOCR^1$  infrage, worin  $R^1$  und  $R^2$  Alkylgruppen mit 1 - 22 C-Atomen oder Alkenylgruppen mit 8 - 22 C-Atomen sind und  $R^3$  Alkylengruppen mit 2 - 16 C-Atomen sind und die mindestens insgesamt 10 C-Atome enthalten, oder Fettsäuretriglyceride von Fettsäuren mit 8 - 22 C-Atomen oder deren Gemische mit Paraffinkohlenwasserstoffen.

Ölkomponenten vom Typ der Mono- und Diester der Formeln (I), (II) und (III) sind als kosmetische oder pharmazeutische Ölkomponenten sowie als Gleit- und Schmiermittelkomponenten bekannt. Unter den Mono- und Diestern dieser Art kommt den bei Raumtemperatur (20 °C) flüssigen Produkten die größte Bedeutung zu.

Als Ölkomponenten geeignete Monoester (I) sind z. B. die Methyl- ester und Isopropylester von Fettsäuren mit 12 - 22 C-Atomen, wie z. B. Methylaurat, Methylstearat, Methylerucat, Isopropyllaurat,

Isopropylmyristat, Isopropylpalmitat, Isopropylstearat, Isopropyloleat. Andere geeignete Monoester sind z. B. n-Butylstearat, n-Hexyllaurat, n-Decyloleat, Isooctylstearat, Isononylpalmitat, Isononyl-isononanoat, 2-Ethylhexyl-palmitat, 2-Ethylhexyl-laurat, 2-Hexyldecyl-stearat, 2-Octyldodecyl-palmitat, Oleyloleat, Oleylerucat, Erucyloleat sowie Ester, die aus technischen aliphatischen Alkoholgemischen und technischen, aliphatischen Carbonsäuren erhältlich sind, z. B. Ester aus gesättigten und ungesättigten Fettalkoholen mit 12 - 22 C-Atomen und gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 12 - 22 C-Atomen, wie sie aus tierischen und pflanzlichen Fetten zugänglich sind. Geeignet sind auch natürlich vorkommende Monoester- bzw. Wachsester-Gemische, wie sie z. B. im Jojobaöl oder im Spermaöl vorliegen.

Geeignete Dicarbonsäureester (II) sind z. B. Di-n-butyl-adipat, Di-n-butyl-sebacat, Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Di-(2-hexyldecyl)-succinat und Di-isotridecyl-acelaat. Geeignete Diolester (III) sind z. B. Ethylenglycol-dioleat, Ethylenglycol-di-isotridecanoat, Propylenglycol-di-(2-ethylhexanoat), Butandiol-di-isostearat und Neopentylglycol-di-caprylat.

Als Fettsäuretriglyceride können natürliche, pflanzliche Öle, z. B. Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Erdnußöl, Rapsöl, Mandelöl, Palmöl, aber auch die flüssigen Anteile des Kokosöls oder des Palmkernöls sowie tierische Öle, wie z. B. Klauenöl, die flüssigen Anteile des Rindertalg oder auch synthetische Triglyceride, wie sie durch Veresterung von Glycerin mit Fettsäuren mit 8 - 22 C-Atomen erhalten werden, z. B. Triglyceride von Caprylsäure-Caprinsäure-Gemischen, Triglyceride aus technischer Ölsäure oder aus Palmitinsäure-Ölsäure-Gemischen eingesetzt werden.

Wie oben ausgeführt, eignen sich bevorzugt solche Mono- und Diester und Triglyceride als Ölkomponenten für das erfindungsgemäße Verfahren, die bei Normaltemperatur von 20 °C flüssig sind, es können aber auch höherschmelzende Fette und Ester, die den angegebenen Formeln entsprechen, in solchen Mengen mitverwendet werden, daß die Mischung der Ölkomponenten bei Normaltemperatur flüssig bleibt.

Als Ölkomponenten können auch Paraffinkohlenwasserstoffe zusätzlich zu den polaren Ölkomponenten eingesetzt werden. Deren Anteile sind in Emulsionen von Mono- und Diestern der Formeln I, II und III bevorzugt geringer als 25 Gew.-% der gesamten Ölkomponente der Emulsion. In Emulsionen von natürlichen pflanzlichen oder tierischen Ölen oder von synthetisch erzeugten Triglyceriden ungesättigter C<sub>16</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuren sollte der Anteil an Paraffinkohlenwasserstoffen bevorzugt höher als der der Öle sein.

Bevorzugt sind daher solche Öl-in-Wasser-Emulsionen, in welchen als Ölkomponente (A) Gemische aus 10 - 50 Gew.-% fetten Ölen und 50 - 90 Gew.-% Paraffinkohlenwasserstoffen enthalten sind. Als fette Öle werden dabei die Triglyceride ungesättigter Fettsäuren mit 18 - 22 C-Atomen verstanden, wie sie in hohen Mengen in flüssigen Pflanzenölen enthalten sind.

Als hydrophile Emulgatoren (B) geeignete Anlagerungsprodukte sind bevorzugt Anlagerungsprodukte von 100 - 500 Mol Ethylenoxid an alkoxylierbare Lipide, d. h. vor allem solche an Fettstoffe mit einer Alkylgruppe, bevorzugt einer linearen Alkylgruppe mit 12 - 22 C-Atomen und mit einer oder mehreren Hydroxyl-, Carboxyl-, Carbonsäureamid oder Aminogruppen im Molekül. Besonders geeignet sind Anlagerungsprodukte von 120 - 200 Mol Ethylenoxid an lineare Fettalkohole mit 12 - 22 C-Atomen, an lineare Fettsäuren mit 12 - 22 C-Atomen, an Partialester von C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuren und

C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Polyolen mit 3 - 6 Hydroxylgruppen, an Fettamine mit 12 - 22 C-Atomen oder an Fettsäurealkanolamide aus C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuren und Mono- oder Dialkanolamine mit 2 - 4 C-Atomen in der Alkanolgruppe.

Beispiele für geeignete, ethoxylierbare Lipide sind z. B. Cetyl- und Stearylalkohol, Plamitin- und Stearinsäure, Glycerinmonostearat, Sorbitan-monooleat, Alkyl(C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>)-Monoglycosid, Kokosfettsäuremono- oder -diethanolamid. Die Anlagerung des Ethylenoxids an die genannten Lipide erfolgt nach den bekannten Verfahren unter Verwendung saurer oder basischer Katalysatoren, z. B. von Natrium-methylat oder Kaliumhydroxid. Zur Anlagerung der hohen Mengen von 100 - 500 Mol Ethylenoxid pro Mol Lipid führt man die Ethoxylierung bevorzugt in mehreren Stufen durch, wobei man jeweils nur einen Teil des vorherigen Ansatzes im gleichen Reaktionsbehälter weiterverarbeitet. So kann man z. B. an 1 Mol Stearylalkohol in einer ersten Stufe 20 Mol Ethylenoxid anlagern, wobei die 4,5fache Menge an Ethoxylat gebildet wird. Sodann lagert man an 0,1 Mol des Additionsproduktes 10 Mol Ethylenoxid an, was zur fünffachen Menge an Ethoxylat führt. Insgesamt wird dabei ein Addukt von 120 Mol Ethylenoxid erhalten, welches ca. 4,5 Gew.-% des Lipids (Stearylalkohol) enthält.

Ethylenoxidaddukte sind Gemische homologer Polyethylenglycolether, deren mittlerer Ethoxylierungsgrad der angelagerten Menge an Ethylenoxid entspricht. Die Homologenverteilung kann durch geeignete Wahl des Ethoxylierungskatalysators beeinflusst werden. Bevorzugt geeignete Anlagerungsprodukte (B) werden unter Ethoxylierungsbedingungen erhalten, bei welchen eine engere Homologenverteilung erhalten wird. Solche Ethoxylierungsverfahren sind z. B. in EP-A-6105, EP-A-18463, EP-A-20867, EP-A-33359, EP-A-46582, EP-A-46947, EP-A-82554, EP-A-95562, EP-A-321053 und in EP-A-339426 beschrieben.



Obwohl die erfindungsgemäß geeigneten hydrophilen Emulgatoren überwiegend, z. B. im Falle eines Stearylalkohol + 150 Mol EO zu mehr als 96 Gew.-%, aus Polyglycoethergruppen bestehen, zeigt ein entsprechend hochmolekulares Polyethylenglycol keine vergleichbare Emulgierwirkung. Auch zeigen entsprechende Ethylenoxid-Additionsprodukte, deren mittlerer Ethoxylierungsgrad unterhalb 100 liegt, ein deutlich schwächeres Emulgiervermögen für polare Ölkomponenten.

Es hat sich allerdings als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn die erfindungsgemäßen Öl-in-Wasser-Emulsionen zusätzlich zu dem hydrophilen Emulgator einen lipophilen Emulgator (C) aus der Gruppe der Fettalkohole mit 12 - 22 C-Atomen, der Partialester von Fettsäuren mit 12 - 22 C-Atomen und Polyolen mit 2 - 6 C-Atomen und 2 - 6 Hydroxylgruppen, der Fettsäurealkanolamide aus C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuren und Mono- oder Dialkanolaminen mit 2 - 4 C-Atomen in der Alkanolgruppe oder deren Anlagerungsprodukten von 1 - 3 Mol Ethylenoxid oder Propylenoxid enthalten. Beispiele für besonders geeignete lipophile Emulgatoren (C) sind Cetyl- und/oder Stearylalkohol und Glycerinmonostearat und/oder Glycerinmonopalmitat.

Eine weitere Steigerung der Emulsionsstabilität läßt sich dadurch erzielen, daß die erfindungsgemäße Öl-in-Wasser-Emulsion zusätzlich einen dritten Emulgator (D) einer mittleren Hydrophilie enthält, der ausgewählt ist aus den Anlagerungsprodukten von 5 - 50 Mol Ethylenoxid an alkoxylierbare Lipide mit 12 - 24 C-Atomen. Als alkoxylierbare Lipide eignen sich wiederum die vorher für die Herstellung des hydrophilen Emulgators (B) beschriebenen ethoxylierbaren Substrate bzw. die als lipophile Emulgatoren (C) beschriebenen Produkte, insbesondere Fettalkohole mit 16 - 22 C-Atomen und Fettsäuremonoglyceride auf Basis von C<sub>16</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuren.

Als Fettsäuremonoglyceride im Sinne der Erfindung werden auch technische Gemische aus Mono-Di- und Triglyceriden von Fettsäuren (Fettsäurepartialglyceride) verstanden, die wenigstens 40 Gew.-% Monoglycerid neben Di- und Triglycerid sowie freies Glycerin enthalten und die durch Veresterung von 1 Mol Fettsäure mit 1 Mol Glycerin oder durch Umesterung von 1 Mol Triglycerid mit 2 Mol Glycerin erhalten werden.

Die Emulgatoren sind in den erfindungsgemäßen Öl-in-Wasser-Emulsionen in üblichen Mengen enthalten. So sind z. B. auf 10 Gewichtsteile der Ölkomponente (A) bevorzugt 0,5 - 5 Gewichtsteile des hydrophilen Emulgators (B) und 0,1 - 5 Gewichtsteile des lipophilen Emulgators (C) enthalten.

Der dritte Emulgator (D) mittlerer Hydrophilie wird bevorzugt in einer Menge von 0,1 - 3 Gewichtsteilen auf 10 Gewichtsteile der Ölkomponente eingesetzt. Überraschend wurde festgestellt, daß bei Verwendung einer Mischung des hydrophilen Emulgators (B), des lipophilen Emulgators (C) und des Emulgators mittlerer Hydrophilie (D) eine wesentlich höhere Emulsionsstabilität und Feinteiligkeit erhalten wird als bei Verwendung einer Mischung aus lipophilem Emulgator (C) und Emulgator (D), auch wenn durch das Gewichtsverhältnis der Emulgatoren und deren Ethoxylierungsgrad eine vergleichbare Hydrophilie der Emulgatormischung eingestellt wurde. Darin zeigt sich die besondere und überraschende Wirksamkeit des hydrophilen Emulgators (B) für die Herstellung der erfindungsgemäßen Öl-in-Wasser-Emulsionen polarer Ölkomponenten.

Die erfindungsgemäße Emulsion sollte mehr als 30 Gew.-% Wasser enthalten, bevorzugt liegt der Wassergehalt zwischen 50 und 99 Gew.-% der gesamten Emulsion.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Emulsionen kann in einfacher Weise dadurch erfolgen, daß man Ölkomponente, Emulgatoren und Wasser bei Raumtemperatur längere Zeit intensiv vermischt. Hierzu kann man sich üblicher Misch- und Emulgiergeräte bedienen. Bevorzugt löst man aber alle öllöslichen Bestandteile, insbesondere den öllöslichen Emulgator (C) in der Ölkomponente und die wasserlöslichen Emulgatoren (B) und (D) in der Wasserphase und emulgiert dann Ölphase und Wasserphase in bekannter Weise. Dabei kann es vorteilhaft sein den Lösevorgang in der Wärme durchzuführen, insbesondere wenn einzelne Komponenten bei Raumtemperatur nicht flüssig sind. Auch die Emulgierung, d. h. die intensive Vermischung der wäßrigen und der öligen Phase kann bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden. Zur Herstellung sehr verdünnter Öl-in-Wasser-Emulsionen, d. h. von Emulsionen mit sehr hohem Anteil an äußerer, wäßriger Phase, empfiehlt es sich, zunächst eine Emulsion von 10 Gewichtsteilen der polaren Ölkomponente (A), 0,5 - 5 Gewichtsteilen des hydrophilen Emulgators (B), 0,1 - 5 Gewichtsteilen des lipophilen Emulgators (C) und gegebenenfalls 0,1 - 3 Gewichtsteilen des dritten Emulgators (D) mit 10 - 50 Gewichtsteilen Wasser gegebenenfalls in der Wärme herzustellen und diese dann mit weiterem, kaltem Wasser zu verdünnen.

Die folgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern, ohne ihn darauf zu beschränken:

## Beispiele

## I

Es wurden Prüfemulsionen der in Tabelle I angegebenen Zusammensetzung hergestellt, wobei die Bestandteile in einem 500-ml-Standzylinder bei 25 °C mit Hilfe eines Vibromischers 10 Minuten emulgiert wurden.

Tabelle I

	Erfindung    Vergleiche			
Glycerin-tricaprylat	20	20	20	20
Cetyl-/stearylalkoholpolyglycoether (150 EO)	4	2,2	-	-
Polyethylenglycol (MG: 6000)	-	-	4	-
Cetyl-/stearylalkoholpolyglycoether (40 EO)	-	-	-	4
Cetyl-/stearylalkoholpolyglycoether (20 EO)	-	1,8	-	-
Cetyl-/stearylalkohol	2	2	2	2
Wasser	74	74	74	74
Wasserabscheidung nach 7 Tagen Lage- rung (25 °C) (Gewichtsteile)	17	0	58	36

## II

Es wurden Prüfemulsionen der in Tabelle II angegebenen Zusammen-  
setzung hergestellt, indem die Bestandteile in einem 500-ml-

Standzylinder bei 27 °C mit Hilfe eines Vibromischers 10 Minuten emulgiert wurden.

Als Stabilitätszeit wurde die Zeitspanne (Lagerung bei Raumtemperatur, 25 °C) bis zum Auftreten der ersten sichtbaren Zerfallerscheinungen (Separation, Aufrahmen) gemessen.

Tabelle II

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Paraffinöl, dickflüssig	-	-	-	18	16	14	12	14,1	12,7	11,3	9,8
Isopropyl- stearat	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Methylmy- ristat	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Glycerin- tricaprylat	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-
Olivenöl	-	-	-	2	4	6	8	1,6	3,2	4,8	6,5
Glycerin- mono-/di- oleat	1	1	1	-	-	-	-	4,3	4,1	3,9	3,6
Cetyl-/Stea- rylalkohol- polyglycol- ether (150 EO)	5	5	5	5	5	4	5	3,2	3,4	3,5	2,1
Cetyl-/Stea- rylalkohol- polyglycol- ether(20EO)	-	-	-	-	-	0,5	-	-	-	-	-

Tabelle II (Fortsetzung)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Wasser	74	74	74	75	75	75,5	75	76,8	76,6	76,5	78
Stabilitäts- zeit mindestens (h)	8	8	8	3	3	8	3	5	4	13	5



## Patentansprüche

1. Öl-in-Wasser-Emulsionen polarer, bei 20 °C flüssiger Ölkomponenten, dadurch gekennzeichnet, daß
  - (A) Ester von C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäuren oder C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>-Fettalkoholen mit 1 - 3 Estergruppen im Molekül als Ölkomponenten und
  - (B) Anlagerungsprodukte von 100 - 500 Mol Ethylenoxid an alkoxylierbare Lipide mit 12 - 24 C-Atomen als hydrophile Emulgatoren enthalten sind.
2. Öl-in-Wasser-Emulsionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Ölkomponente (A) Ester der allgemeinen Formel (I)  $R^1COOR^2$ , (II)  $R^2OOC-R^3-COOR^2$  oder (III)  $R^1COO-R^3-OOCR^1$  ist, worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Alkylgruppen mit 1 - 22 C-Atomen oder Alkenylgruppen mit 8 - 22 C-Atomen und R<sup>3</sup> Alkylengruppen mit 2 - 16 C-Atomen sind und die mindestens insgesamt 10 C-Atome enthalten oder ein Fettsäuretriglycerid von Fettsäuren mit 8 - 22 C-Atomen oder deren Gemisch mit Paraffinkohlenwasserstoffen enthalten sind.
3. Öl-in-Wasser-Emulsionen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als hydrophiler Emulgator (B) ein Anlagerungsprodukt von 120 - 200 Mol Ethylenoxid an einen linearen Fettalkohol mit 12 - 22 C-Atomen, an eine lineare Fettsäure mit 12 - 22 C-Atomen, an einen Partialester einer C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäure und eines C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Polyols mit 3 - 6 Hydroxylgruppen, an ein Fettamin mit 12 - 22 C-Atomen oder an ein Fettsäurealkanolamid aus einer C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäure und einen Mono- oder Dialkanolamin mit 2 - 4 C-Atomen in der Alkanolgruppe enthalten ist.

4. Öl-in-Wasser-Emulsion nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich ein lipophiler Emulgator (C) aus der Gruppe der Fettalkohole mit 12 - 22 C-Atomen, der Partialester von Fettsäuren mit 12 - 22 C-Atomen und Polyolen mit 2 - 6 C-Atomen und 2 - 6 Hydroxylgruppen, der Fettsäurealkanolamide aus C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuren und Mono- oder Dialkanolaminen mit 2 - 4 C-Atomen in der Alkanolgruppe oder deren Anlagerungsprodukten von 1 - 3 Mol Ethylen- oder Propylenoxid enthalten ist.
5. Öl-in-Wasser-Emulsion nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich einen dritten Emulgator (D) einer mittleren Hydrophilie enthält, der ausgewählt ist aus den Anlagerungsprodukten von 5 - 50 Mol Ethylenoxid an alkoxylierbare Lipide mit 12 - 24 C-Atomen.
6. Öl-in-Wasser-Emulsion nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf 10 Gewichtsteile der Ölkomponente (A) 0,5 - 5 Gewichtsteile des hydrophilen Emulgators (B) und 0,1 - 5 Gewichtsteile des lipophilen Emulgators (C) enthält.
7. Öl-in-Wasser-Emulsion nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß der dritte Emulgator (D) mittlerer Hydrophilie in einer Menge von 0,1 - 3 Gewichtsteilen auf 10 Gewichtsteile der Ölkomponente enthalten ist.
8. Öl-in-Wasser-Emulsion nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Ölkomponente (A) Gemische aus 10 - 50 Gew.-% fetten Ölen und 50 - 90 Gew.-% Paraffinkohlenwasserstoffen enthalten sind.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 92/01907

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.<sup>5</sup> A61K7/00; A61K47/10; A61K47/14; C11D1/72

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.<sup>5</sup> A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE,A,2 646 435 (SHISEIDO CO. LTD) 20 April 1978 see page 6, paragraph 2 - paragraph 3 see page 11, paragraph 2 - paragraph 3 see page 12 - page 18 see page 27; example 4	1-3,8
X	DE,A,2 704 067 (KAO SOAP CO. LTD) 11 August 1977 see the whole document	1-3,8
Y		4-7
Y	WO,A,8 911 907 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 14 December 1989 see the whole document	4-7
A		1-3,8
	./.	

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 January 1993 (29.01.93)

Date of mailing of the international search report

19 February 1993 (19.02.93)

Name and mailing address of the ISA:

EUROPEAN PATENT OFFICE

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 92/01907

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	INTERNATIONAL JOURNAL OF COSMETIC SCIENCE vol. 12, No. 5, October 1990, FOERSTER ET AL. 'Emulsification by the phase inversion temperature method : the role of self-bodying agents and the influence of oil polarity' see the whole document	1-8
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 10, No. 203 (C-360)(2259) 16 July 1986 & JP,A,61 047 408 (POLA CHEM. IND. INC.) 7 March 1986 see abstract	1-8
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN & JPA,59 033 211 (SATO SEIYAKU KK) 23 February 1983 see abstract	1-8
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN &JP,A,53 101 543 (OHTA Y) 5 September 1978 see abstract	1-8
A	FR,A,2 068 447 (ORSYMONDE PIERRE BLONDE) 27 August 1971 see the whole document	1-8

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9201907  
SA 63560

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

29/01/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-2646435	20-04-78	None	
DE-A-2704067	11-08-77	JP-C- 1170688	17-10-83
		JP-A- 52094883	09-08-77
		JP-B- 58004571	27-01-83
		GB-A- 1522563	23-08-78
		US-A- 4097403	27-06-78
WO-A-8911907	14-12-89	DE-A- 3819193	07-12-89
		DE-A- 5890176	06-08-92
		EP-A, B 0345586	13-12-89
		EP-A- 0419505	03-04-91
		JP-T- 3504685	17-10-91
FR-A-2068447	27-08-71	BE-A- 759334	30-04-71
		CH-A- 558659	14-02-75
		CH-A- 528266	30-09-72
		DE-A- 2057957	27-05-71
		GB-A- 1328641	30-08-73
		NL-A- 7017261	28-05-71
		US-A- 3939260	17-02-76

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 92/01907

<b>I. KLASSEKATION DES ANMELDUNGS-GEGENSTANDS</b> (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) <sup>6</sup> ... Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.Kl. 5 A61K7/00;      A61K47/10;      A61K47/14;      C11D1/72																							
<b>II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE</b> <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">           Recherchierte Mindestprüfstoff<sup>7</sup> </div> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <tr> <td style="width: 30%; padding: 5px;">Klassifikationssystem</td> <td style="padding: 5px;">Klassifikationssymbole</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">Int.Kl. 5</td> <td style="padding: 5px;">A61K</td> </tr> </table> <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">           Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen<sup>8</sup> </div>			Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	Int.Kl. 5	A61K																	
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole																						
Int.Kl. 5	A61K																						
<b>III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN<sup>9</sup></b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 10%; padding: 5px;">Art.<sup>9</sup></th> <th style="width: 70%; padding: 5px;">Kennzeichnung der Veröffentlichung<sup>11</sup>, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile<sup>12</sup></th> <th style="width: 20%; padding: 5px;">Betr. Anspruch Nr.<sup>13</sup></th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;">DE,A,2 646 435 (SHISEIDO CO. LTD) 20. April 1978 siehe Seite 6, Absatz 2 - Absatz 3 siehe Seite 11, Absatz 2 - Absatz 3 siehe Seite 12 - Seite 18 siehe Seite 27; Beispiel 4 ---</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-3,8</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;">DE,A,2 704 067 (KAO SOAP CO. LTD) 11. August 1977 siehe das ganze Dokument</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-3,8</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">Y</td> <td style="padding: 5px;">---</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">4-7</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">Y</td> <td style="padding: 5px;">WO,A,8 911 907 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 14. Dezember 1989 siehe das ganze Dokument</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">4-7</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">---</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-3,8</td> </tr> <tr> <td colspan="3" style="text-align: center; padding: 5px;">-/-</td> </tr> </table> <div style="margin-top: 10px;"> <p><sup>6</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen<sup>10</sup>:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als aus der erfindnerischen Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nabelegend ist</p> <p>"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div>			Art. <sup>9</sup>	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>	X	DE,A,2 646 435 (SHISEIDO CO. LTD) 20. April 1978 siehe Seite 6, Absatz 2 - Absatz 3 siehe Seite 11, Absatz 2 - Absatz 3 siehe Seite 12 - Seite 18 siehe Seite 27; Beispiel 4 ---	1-3,8	X	DE,A,2 704 067 (KAO SOAP CO. LTD) 11. August 1977 siehe das ganze Dokument	1-3,8	Y	---	4-7	Y	WO,A,8 911 907 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 14. Dezember 1989 siehe das ganze Dokument	4-7	A	---	1-3,8	-/-		
Art. <sup>9</sup>	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>																					
X	DE,A,2 646 435 (SHISEIDO CO. LTD) 20. April 1978 siehe Seite 6, Absatz 2 - Absatz 3 siehe Seite 11, Absatz 2 - Absatz 3 siehe Seite 12 - Seite 18 siehe Seite 27; Beispiel 4 ---	1-3,8																					
X	DE,A,2 704 067 (KAO SOAP CO. LTD) 11. August 1977 siehe das ganze Dokument	1-3,8																					
Y	---	4-7																					
Y	WO,A,8 911 907 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 14. Dezember 1989 siehe das ganze Dokument	4-7																					
A	---	1-3,8																					
-/-																							
<b>IV. BESCHENIGUNG</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;">           Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">29. JANUAR 1993</div> </td> <td style="width: 50%; padding: 5px;">           Absenddatum des internationalen Recherchenberichts  <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">19. 02 93</div> </td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">           Internationale Recherchenbehörde  <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">EUROPAISCHES PATENTAMT</div> </td> <td style="padding: 5px;">           Unterschrift des bevollmächtigten Beauftragten  <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">GAC G.</div> </td> </tr> </table>			Datum des Abschlusses der internationalen Recherche <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">29. JANUAR 1993</div>	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">19. 02 93</div>	Internationale Recherchenbehörde <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">EUROPAISCHES PATENTAMT</div>	Unterschrift des bevollmächtigten Beauftragten <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">GAC G.</div>																	
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">29. JANUAR 1993</div>	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">19. 02 93</div>																						
Internationale Recherchenbehörde <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">EUROPAISCHES PATENTAMT</div>	Unterschrift des bevollmächtigten Beauftragten <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">GAC G.</div>																						

## III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)

Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	INTERNATIONAL JOURNAL OF COSMETIC SCIENCE Bd. 12, Nr. 5, Oktober 1990, FOERSTER ET AL. 'Emulsification by the phase inversion temperature method : the role of self-bodying agents and the influence of oil polarity' siehe das ganze Dokument ---	1-8
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 10, no. 203 (C-360)(2259) 16. Juli 1986 & JP,A,61 047 408 ( POLA CHEM. IND. INC. ) 7. März 1986 siehe Zusammenfassung ---	1-8
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN & JP,A,59 033 211 ( SATO SEIYAKU KK ) 23. Februar 1983 siehe Zusammenfassung ---	1-8
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN & JP,A,53 101 543 ( OHTA Y ) 5. September 1978 siehe Zusammenfassung ---	1-8
A	FR,A,2 068 447 (ORSYMONDE PIERRE BLONDE) 27. August 1971 siehe das ganze Dokument -----	1-8

# ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9201907  
SA 63560

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

29/01/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-2646435	20-04-78	Keine	
DE-A-2704067	11-08-77	JP-C- 1170688	17-10-83
		JP-A- 52094883	09-08-77
		JP-B- 58004571	27-01-83
		GB-A- 1522563	23-08-78
		US-A- 4097403	27-06-78
WO-A-8911907	14-12-89	DE-A- 3819193	07-12-89
		DE-A- 5890176	06-08-92
		EP-A, B 0345586	13-12-89
		EP-A- 0419505	03-04-91
		JP-T- 3504685	17-10-91
FR-A-2068447	27-08-71	BE-A- 759334	30-04-71
		CH-A- 558659	14-02-75
		CH-A- 528266	30-09-72
		DE-A- 2057957	27-05-71
		GB-A- 1328641	30-08-73
		NL-A- 7017261	28-05-71
		US-A- 3939260	17-02-76

EPO FORM P0013